

COMPOSITIONS POLYORGANOSILOXANES (POS) MONOCOMPOSANTES  
RETICULANT PAR DES REACTIONS DE POLYCONDENSATION EN  
ELASTOMERES A TEMPERATURE AMBIANTE ET EN PRESENCE D'EAU,  
ET ELASTOMERES AINSI OBTENUS

5

Le domaine de l'invention est celui des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en absence d'humidité, réticulant par des réactions de polycondensation catalysées à l'aide d'un catalyseur mixte titane-métal en élastomères non jaunissants et adhérents sur divers supports, en opérant à  
10 température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante).

De tels mastics à base d'élastomères silicones, sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans le bâtiment, en tant que moyen d'étanchéification, de jointoiement, de revêtement et/ou d'assemblage entre  
15 autres. Les propriétés rhéologiques de ces mastics silicones monocomposants (forme pâteuse) font l'objet de beaucoup d'attention dans ces applications. Il en va de même en ce qui concerne leur résistance aux intempéries et à la chaleur, leur flexibilité à basse température, leur facilité de mise en œuvre et leur réticulation/durcissement rapide in situ, au contact de l'humidité de l'air.

20 Les réactions de polycondensation dont on a parlé ci-avant sont celles où des liaisons Si-OR<sup>0</sup> réagissent entre elles (le substituant R<sup>0</sup> peut être par exemple un reste alkyle, acyle ou imino) en présence d'eau. Dans le cas où R<sup>0</sup> est par exemple un reste alkyle, les réactions de polycondensation en question dégagent alors un alcool R<sup>0</sup>OH. Généralement, la cinétique des réactions de  
25 polycondensation est extrêmement lente ; ces réactions sont donc catalysées par un catalyseur approprié.

Comme catalyseurs qui sont utilisés, on fait appel le plus souvent à des catalyseurs à base d'étain, de titane, d'une amine ou des compositions de ces catalyseurs. Les catalyseurs à base d'étain (cf. notamment FR-A-2 557 582) et de  
30 titane (cf. notamment FR-A-2 786 497) sont des catalyseurs ayant une bonne efficacité. D'autres catalyseurs sont parfois mentionnés comme les catalyseurs à base de zinc, de zirconium ou d'aluminium, mais ils n'ont connus qu'un faible développement industriel en raison de leur médiocre efficacité.

Les catalyseurs à base d'étain sont très employés mais leur utilisation  
35 souffre parfois de la toxicité marquée de l'étain, et il est important de ce fait de trouver d'autres catalyseurs aussi performants mais moins toxiques. Les catalyseurs à base de titane, également très employés, présentent cependant

deux inconvénients majeurs : ils ont une cinétique plus lente que les catalyseurs à base d'étain ; et dans le cas de la préparation de compositions monocomposantes silicones neutres (où  $R^0$  est un reste alkyle ou imino), on obtient des élastomères qui conservent un toucher collant de surface plusieurs heures après avoir une peau et pendant ce temps ils restent sensibles à la prise de poussières par exemple. Il faut ajouter à cela que les mastics catalysés par de l'étain présentent fréquemment, notamment lorsqu'ils dégagent un alcool, des problèmes de stabilité, ce qui n'est en général pas le cas lorsque le catalyseur est un composé à base de titane.

On sait que la catalyse mixte titane-étain (cf. notamment SU-A-1 594 195) permet d'améliorer les performances de la catalyse au titane mais on retrouve une fois de plus la présence d'étain.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objectif essentiel visé par la présente invention, qu'il est possible :

- d'une part d'accélérer sensiblement la cinétique de prise liée à l'utilisation de catalyseurs à base de titane en introduisant dans la composition POS monocomposante réticulable un catalyseur mixte consistant dans l'association d'un composé à base de titane avec un composé métallique particulier autre que l'étain ; et
- d'autre part d'atteindre une cinétique de réticulation en surface pour le moins très proche de celle procurée par le catalyseur à base d'étain utilisé seul ;
- enfin, de n'utiliser qu'une faible quantité de composé à base de titane (qui est connu pour générer parfois un jaunissement des compositions) en l'associant à un composé métallique particulier qui sera absolument incolore, ce qui permet alors de réduire fortement le niveau de jaunissement possible du mastic, cette mesure étant particulièrement avantageuse dans le cas où l'on souhaite disposer de mastics translucides.

Les avantages attachés à la mise en œuvre de la présente invention sont donc en résumé les suivants :

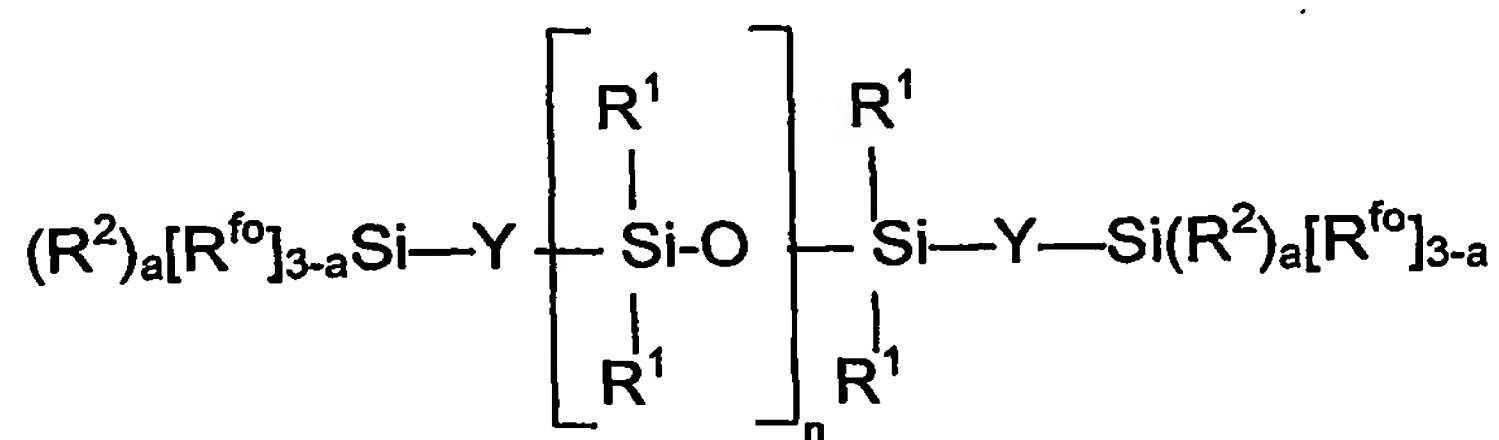
- on retrouve une cinétique très proche de celle du catalyseur à base d'étain ;
- on réduit ou supprime le toucher collant de la surface de l'élastomère dans les premiers jours suivant la réticulation ;
- on n'introduit pas d'étain ;

- on peut diminuer l'aptitude du mastic au jaunissement par la baisse du taux du titane.

Il a été démontré aussi que : les avantages précités sont encore obtenus quand on remplace, dans l'association évoquée ci-dessus, le composé à base de titane par un composé à base de zirconium ; il existe un effet de synergie marqué entre les deux composés métalliques utilisés en association conformément au contenu de la présente invention.

Plus précisément, la présente invention concerne, dans son premier objet, une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante, stable au stockage en absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, non jaunissant et adhérent, ladite composition comprenant :

(i) au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :

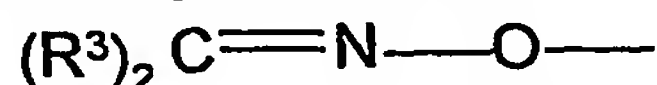


(I)

dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation  $R^{f0}$ , identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste iminoxy de formule :



avec  $R^3$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ , un alcényle en  $C_2$ -

$C_8$  ;

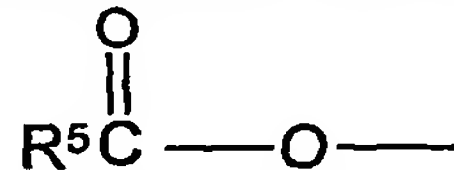
- un reste alkoxy de formule :  

$$R^4O(CH_2CH_2O)_b-$$

avec  $R^4$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$  et  $b = 0$  ou  $1$  ;

5

- un reste acyloxy de formule :



avec  $R^5$  représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

10

- un reste enoxy de formule :



ou  $R^5$  est tel que défini ci-dessus et  $b' = 0, 1$  ou  $2$  ;

- 15 - chaque symbole Y représente un atome d'oxygène ou un groupe divalent hydrocarboné ;
- n a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à  $25^\circ C$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;

- 20 (2i) éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical  $R^{fo}$  répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules  $(R^1)_3SiO_{1/2}$  (motif M),  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  (motif D),  $R^1SiO_{3/2}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les
- 25 radicaux  $R^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux fonctionnels  $R^{fo}$  allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux  $R^1$  sont des radicaux  $R^{fo}$  ;

(3i) éventuellement au moins un réticulant C de formule :

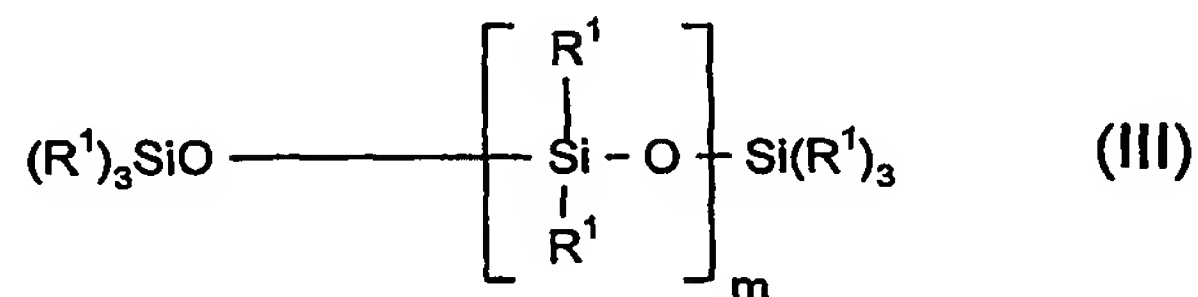


avec  $R^2$ ,  $R^{fo}$  et a étant tels que définis ci-dessus ;

(4i) éventuellement une quantité résiduelle du catalyseur D de fonctionnalisation en présence duquel se déroule la préparation du (ou des) POS A et de la (ou des) résine(s) B facultative(s) fonctionnalisés  $R^{fo}$  ;

- 35 (5i) éventuellement au moins un alcool aliphatique primaire E en  $C_1$  à  $C_3$  ;

(6i) éventuellement au moins un polydiorganosiloxane **F** linéaire non réactif et non fonctionnalisé  $R^{fo}$  et de formule :



5 dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** de formule (I) ;
- $m$  a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

10 (7i) au moins une charge minérale **G** ;

(8i) éventuellement au moins un agent auxiliaire **H** connu de l'homme de métier qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;

15 (9i) une quantité efficace d'un catalyseur de réticulation/durcissement **I** ;  
ladite composition étant caractérisée par les points ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) et ( $\gamma$ ) suivants :

- ( $\alpha$ ) le catalyseur de durcissement **I** consiste dans l'association d'au moins un dérivé organique **I1** d'un métal **M1** choisi parmi le titane, le zirconium et leurs mélanges, avec au moins un dérivé organique **I2** d'un métal **M2** choisi parmi le zinc, l'aluminium, le bore, le bismuth et leurs mélanges ;
- ( $\beta$ ) le nombre de  $\mu$ at.g (micro atome-gramme) des métaux **M1** + **M2** introduit dans 1 g de composition monocomposante comprenant l'ensemble des ingrédients (i) à (8i) se situe dans l'intervalle allant de 1 à 150 et, de préférence, allant de 6 à 90 ;
- ( $\gamma$ ) le rapport :

$$\frac{\text{nombre de } \mu\text{at.g de M2}}{\text{nombre total de } \mu\text{at.g de M1 + M2}} \times 100$$

se situe dans l'intervalle allant de 5 à 95 % et, de préférence, allant de 8 à 92 %.



La composition de mastic silicone monocomposant selon l'invention possède toutes les propriétés intéressantes et propres à ce type de produit et présente au surplus les avantages suivants déjà mentionnés ci-avant :

- 5       - on retrouve une cinétique très proche de celle du catalyseur à base d'étain ;
- on réduit ou supprime le toucher collant de la surface de l'élastomère dans les premiers jours suivant la réticulation ;
- on n'introduit pas d'étain ;
- 10      - on peut diminuer l'aptitude du mastic au jaunissement par la baisse du taux de métal M1.

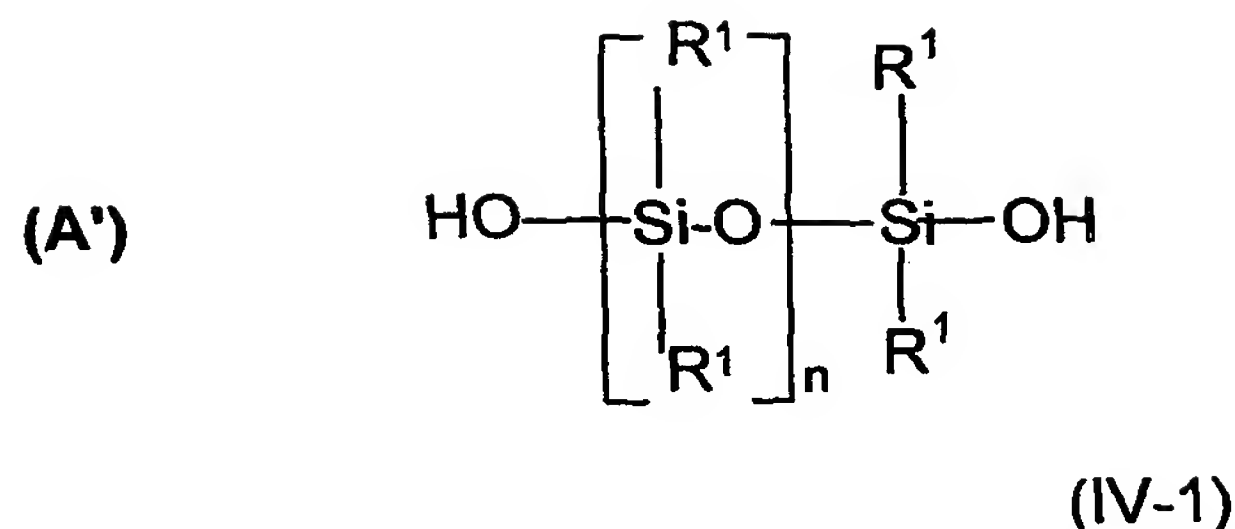
En outre, la composition de mastic selon l'invention est économique et conduit à des élastomères réticulés doués de propriétés mécaniques avantageuses et adhérents sur de nombreux supports, sans même que la présence d'un auxiliaire ou promoteur d'adhérence ne soit totalement  
15 indispensable.

La composition selon l'invention correspond à une forme de réalisation dans laquelle le constituant essentiel, à savoir le POS A est au moins partiellement fonctionnalisé au niveau de ses extrémités par les méthodes suivantes :

- 20      - quand Y représente un atome d'oxygène : réalisation d'une réaction de condensation entre les motifs  $\equiv\text{Si-OH}$  terminaux d'un POS  $\alpha,\omega$ -hydroxylé A' précurseur et une fonction  $\text{R}^{\text{fo}}$  d'un silane portant des fonctions  $\text{R}^{\text{fo}}$  ; et
- quand Y représente un groupe divalent hydrocarboné : réalisation d'une réaction d'addition entre les motifs  $\equiv\text{Si-H}$  terminaux d'un POS  $\alpha,\omega$ -hydrogéné A''
- 25      précurseur et un silane oléfinique portant les fonctions  $\text{R}^{\text{fo}}$  ; ou alternativement réaction d'addition entre les extrémités insaturées (par exemple vinylique ou allylique) d'un POS A''' et un hydrogénosilane portant les fonctions  $\text{R}^{\text{fo}}$ .

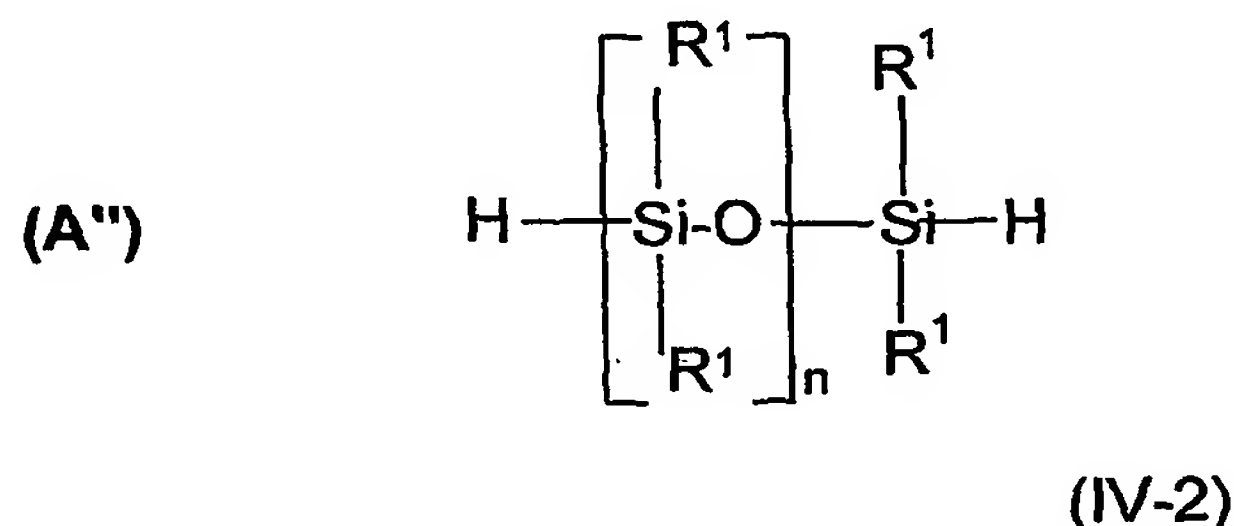
Le POS A est fonctionnalisé selon des techniques connues de l'homme du métier. Ce POS A fonctionnalisé correspond à une forme stable, en absence  
30 d'humidité, du mastic monocomposant ici considéré. En pratique, cette forme stable est celle de la composition conditionnée en cartouches hermétiquement fermées, qui seront ouvertes par l'opérateur lors de l'utilisation et qui lui permettront d'appliquer le mastic sur tous les supports souhaités.

Le précurseur hydroxylé A' du POS A fonctionnalisé  $\text{R}^{\text{fo}}$  en bouts de  
35 chaîne est un polydiorganosiloxane  $\alpha,\omega$ -hydroxylé de formule :



avec  $\text{R}^1$  et  $n$  étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I).

Le précurseur hydrogéné A'' du POS A fonctionnalisé  $\text{R}^{\text{fo}}$  en bouts de chaîne est un polydiorganosiloxane  $\alpha, \omega$ -hydrogéné de formule :



avec  $\text{R}^1$  et  $n$  étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I).

Le précurseur A''' du POS A fonctionnalisé  $\text{R}^{\text{fo}}$  en bouts de chaîne est un polydiorganosiloxane répondant à la définition donnée ci-dessus pour A'' à la différence que les atomes d'hydrogène terminaux sont remplacés par des groupes insaturés.

L'éventuelle résine POS B fonctionnalisée  $\text{R}^{\text{fo}}$  est produite de la même façon que le POS A fonctionnalisé  $\text{R}^{\text{fo}}$ , par condensation avec le silicone réticulant C porteur des radicaux de fonctionnalisation  $\text{R}^{\text{fo}}$ . Le précurseur de la résine POS B fonctionnalisée  $\text{R}^{\text{fo}}$  est alors une résine POS B' hydroxylée répondant à la définition donnée ci-dessus pour B à la différence qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  correspondent à des OH.

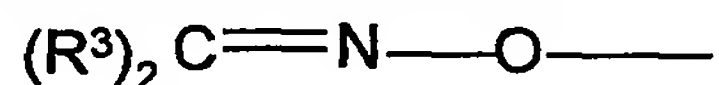
La résine POS B fonctionnalisée  $\text{R}^{\text{fo}}$  peut être produite aussi par réaction d'une résine POS B'' précurseur portant des motifs  $\equiv \text{Si}-\text{H}$ , sur un silane oléfinique portant les fonctions  $\text{R}^{\text{fo}}$ . Cette résine répond à la définition donnée ci-dessus pour B à la différence qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  sont maintenant des atomes d'hydrogène.

La composition de mastic monocomposant selon l'invention peut être du type acide (dans ce cas, la fonctionnalisation  $\text{R}^{\text{fo}}$  représente un reste acyloxy) ou bien encore du type neutre (dans ce cas, la fonctionnalisation  $\text{R}^{\text{fo}}$  représente un reste alkoxy ou iminoxy ou enoxy).

Il est à noter qu'au moins une partie du caractère inventif du mastic selon l'invention, tient à la sélection judicieuse et avantageuse des associations délimitées de composés métalliques I1 et I2 utilisées à titre de catalyseur de durcissement I.

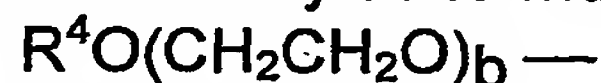
5 Selon une disposition préférée de réalisation de l'invention, la composition silicone monocomposante concernée : d'une part comprend, comme POS A, un polymère de formule (I) dans laquelle le symbole Y représente un atome d'oxygène et d'autre part est d'un type neutre selon lequel les substituants de fonctionnalisation  $R^{fo}$  des ingrédients A, B et C, identiques ou différents,  
10 représentent chacun :

- un reste iminoxy de formule :



avec  $R^3$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ , un alcényle en  $C_2$ -  
15  $C_8$ , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle, vinyle, allyle ;

- et/ou un reste alkoxy de formule :



20 avec  $R^4$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_1$  à  $C_8$ , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle et méthylglycol, et  $b = 0$  ou 1.

25 En effet, il a pu être observé que les problèmes de stabilité en cartouche et de jaunissement sont plus aigus dans le cas où l'on a affaire à des mastics silicones monocomposants neutres de type iminoxy ou alkoxy.

Selon une disposition plus préférée de réalisation de l'invention :

- le POS A est un polymère de formule (I) dans laquelle le symbole Y représente un atome d'oxygène ;
- 30 - les substituants de fonctionnalisation  $R^{fo}$  sont de type alkoxy et répondent à la formule  $R^4 O(CH_2CH_2O)_b -$  telle que définie ci-dessus ; et
- le catalyseur de réticulation/durcissement I consiste dans l'association :
  - d'au moins un dérivé organique I1 d'un métal M1 choisi dans le groupe constitué par :
  - 35 + des monomères I1.1 de formule :





dans laquelle :

- 5        - le symbole L représente un ligand  $\sigma$  donneur avec ou non une participation  $\pi$ , comme par exemple les ligands du type de ceux dérivés de l'acétylacétone, de  $\beta$ - cétoesters, d'esters maloniques et d'acétylimines ;
- 10       - c représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- 10       - M1 est un métal choisi parmi le titane, le zirconium et leurs mélanges ;
- 15       - les substituants  $R^7$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{12}$  ;
- 15       - d représente zéro, 1 ou 2 ;
- 15       - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole d représente zéro, le radical alkyle  $R^7$  possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole d représente 1 ou 2, le radical alkyle  $R^7$  possède de 1 à 4 atomes de carbone;
- 20       + des polymères 1.2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (V) dans laquelle le symbole c est au plus égal à 3, le symbole  $R^7$  a la signification précitée avec le symbole d représentant zéro; avec
- 20       • au moins un dérivé organique 1.2 d'un métal M2 choisi dans le groupe constitué par :
  - 25       + les polycarboxylates 1.2.1 de formule :
 
$$M2 (R^8COO)_v \quad (VI)$$
  - 25       + les alkoxydes et/ou chélates métalliques 1.2.2 de formule :
 
$$(L)_e M2 (OR^9)_{v-e} \quad (VII)$$
  - 30       + formules dans lesquelles :
    - 30       - les substituants  $R^8$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
    - 30       - le symbole  $R^9$  a la signification donnée ci-avant dans la formule (V) pour  $R^7$  ;
    - 35       - le symbole L représente un ligand  $\sigma$  donneur avec ou non une participation  $\pi$ , comme par exemple les ligands du type de ceux dérivés de l'acétylacétone, de  $\beta$ - cétoesters, d'esters maloniques et d'acétylimines ;

- M2 est un métal de valence v choisi parmi le zinc, l'aluminium, le bismuth, le bore et leurs mélanges ;
- e représente un nombre allant de zéro à v.

Sans que cela ne soit limitatif, il doit être considéré que les choix :

- 5 - comme métal M1 : du titane, et
- comme métal M2 : du zinc, de l'aluminium ou de leurs mélanges,

sont des choix particulièrement appropriés à la conduite de la présente invention.

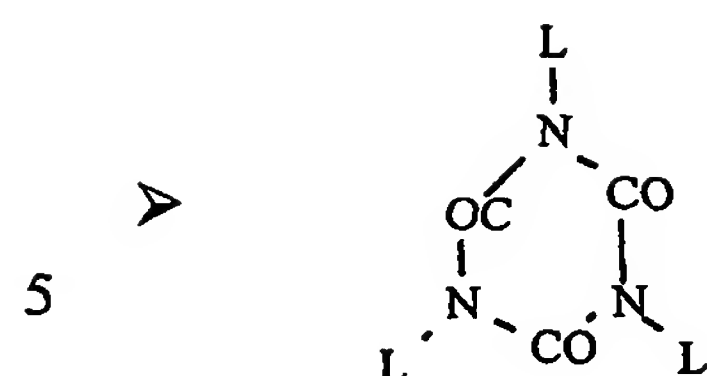
La mise en œuvre de ces catalyseurs de durcissement I dans les compositions selon l'invention, permet d'obtenir des résultats particulièrement  
10 surprenants et inattendus marqués par une synergie en matière notamment de temps de formation de peau et de dureté, par rapport à ce qui se passe quand on utilise les composés métalliques I1 et I2 pris séparément.

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes selon la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agent(s) auxiliaire(s)  
15 H tel(s) que notamment, pour 100 parties en poids de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) A :

- éventuellement de 0,1 à 10 parties d'un agent d'adhérence H1,
- éventuellement une quantité efficace d'au moins un composé pris dans le  
groupe formé par : des antifongiques H2 ; des bactéricides H3, des diluants  
20 inertes organiques H4 (tels que notamment : les coupes pétrolières de haut point d'ébullition, le toluène, le xylène, l'heptane, le "White-Spirit" le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène) ; des plastifiants H5 appartenant par exemple au groupe des alkylbenzènes de poids moléculaire supérieur à 200 g/mole comprenant un reste alkyle ramifié ou non ayant de 10 à 30 atomes de  
25 carbone ; des agents thixotropants H6 ; des agents de stabilisation H7 (tels que notamment : un sel d'acide organique de fer ou de cérium, par exemple l'octoate de fer ou de cérium ; un oxyde de cérium, un hydroxyde de cérium, un oxyde de fer, l'oxyde CaO, l'oxyde MgO) ; des pigments colorés H8.

De préférence, l'agent d'adhérence H1, quand on en utilise un, est choisi  
30 parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux isocyanato, époxy, alkényle, isocyanurate et (meth)acrylate.

A titre illustratif d'agents d'adhérence H1, peuvent être cités les composés  
35 organosiliciques ci-après définis :



où L = -CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

- le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GLYMO)
- 10 ➤ le vinyltriméthoxysilane (VTMS),
- le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO),
- et leur mélanges.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs de la composition selon l'invention, il importe de préciser que les substituants R<sup>1</sup> des polymères POS A fonctionnalisés, des résines B fonctionnalisées R<sup>fo</sup> et des polymères F facultatifs non fonctionnalisés sont sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone;
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- 20 - les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone,
- 25 - les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

Plus précisément encore, et à titre non limitatif, les substituants R<sup>1</sup> mentionnés ci-dessus pour les polymères POS A et F (facultatifs) comprennent :

- 30 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- 35

- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2-yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux  $\beta$ -cyanoéthyle et  $\gamma$ -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs siloxyle D :  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  présents dans les diorganopolysiloxanes A fonctionnalisés  $R^{fo}$  de formule (I), les précurseurs A' et A'' de formule (IV) et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs F facultatifs de formule (III), on peut citer :

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO,  
 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO,  
 CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO,  
 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO,  
 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO,  
 NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO,  
 NC-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO,  
 NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO.

Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères précurseurs A' et A'' de formule (IV) un mélange constitué de plusieurs polymères qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères A' et A'' de formule (IV) peuvent éventuellement comprendre des motifs siloxyle T de formule  $R^1SiO_{3/2}$  et/ou des motifs siloxyles Q :  $SiO_{4/2}$ , dans la proportion d'au plus 1 % (ce % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères non réactifs F (facultatifs) de formule (III).

Les substituants  $R^1$  des polymères fonctionnalisés A, des polymères précurseurs A' et A'' et des polymères non réactifs et non fonctionnalisés F (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radiaux méthyle.

On met en œuvre des polymères précurseurs A' et A'' ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères non fonctionnalisés F (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères non réactifs et non fonctionnalisés F, quand on les utilise, peuvent être introduits en totalité ou en plusieurs fractions et à plusieurs stades ou à un seul stade de la préparation de la composition. Les éventuelles fractions peuvent être identiques ou différentes en termes de nature et/ou de proportions. De préférence, F est introduit en totalité à un seul stade.

Comme exemples de substituants  $R^1$  des résines POS B fonctionnalisées  $R^{fo}$  qui conviennent ou qui sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux  $R^1$  du type de ceux mentionnés nommément ci-avant pour les polymères fonctionnalisés A, les polymères précurseurs A' et A'' et les polymères non réactifs et non fonctionnalisés F (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines POS B fonctionnalisées  $R^{fo}$  ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT fonctionnalisées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement  $R^{fo}$  allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants  $R^1$  sont des radicaux méthyle. Les groupements fonctionnels  $R^{fo}$  des résines B peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

Concernant les POS A fonctionnalisés et les réticulants C, on peut citer à titre d'exemples concrets de substituants  $R^2$  qui conviennent particulièrement, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants  $R^1$  des polymères fonctionnalisés A, des polymères précurseurs A' et A'' et des polymères non fonctionnalisés et non réactifs F.

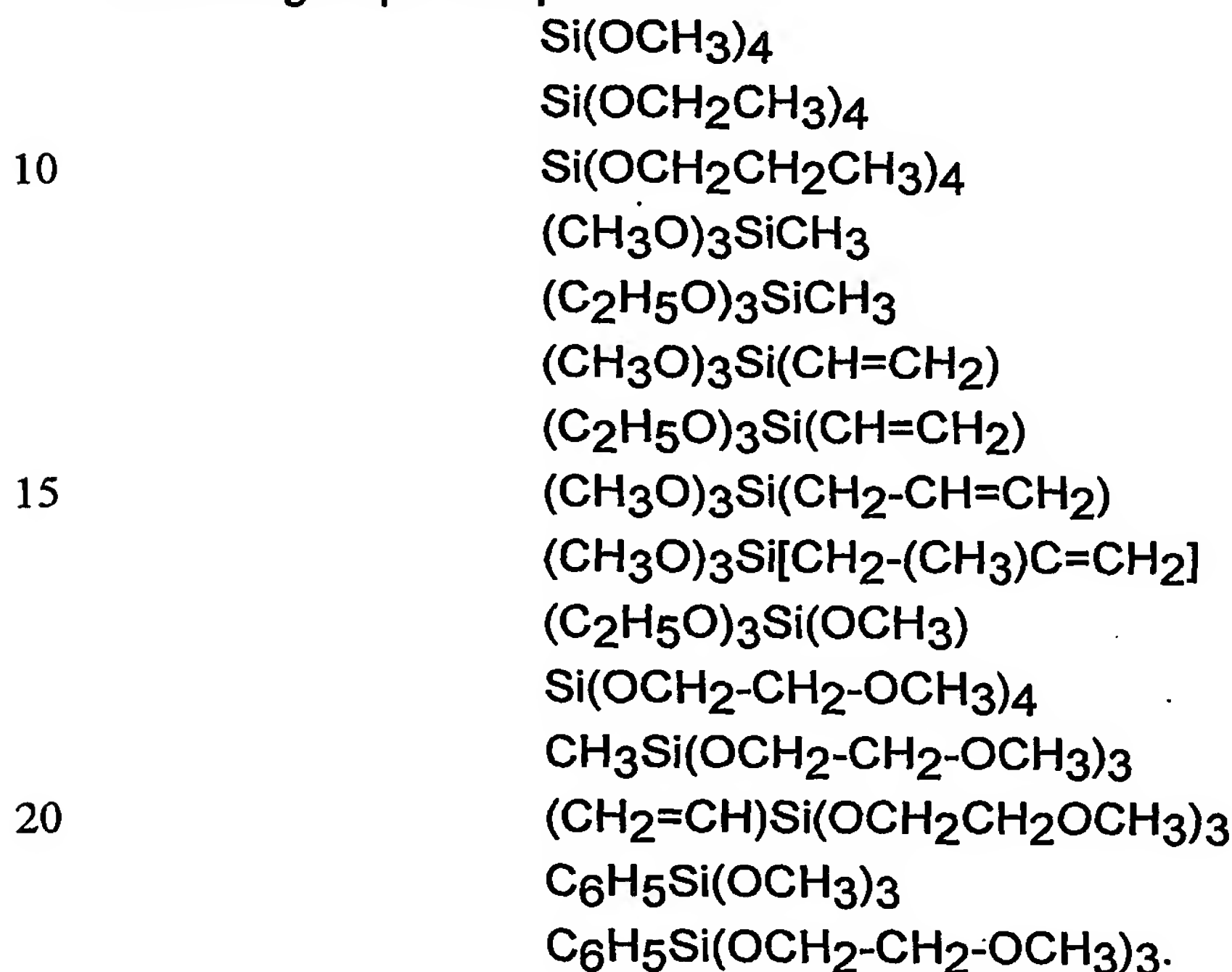
S'agissant des substituants  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  constitutifs des radicaux de fonctionnalisation  $R^{fo}$ , on mentionnera de préférence les radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_4$ ; les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle s'avèrent plus spécialement appropriés.

S'agissant de chaque symbole Y, il représente comme on l'a déjà signalé un atome d'oxygène ou un groupe divalent hydrocarboné. A titre de groupes divalents hydrocarbonés, on mentionnera de préférence les groupes méthylène,



éthylène, propylène, butylène ; le groupe éthylène est plus particulièrement préféré.

Selon la disposition "plus préférée de réalisation de l'invention" déjà évoquée supra, chaque symbole Y représente un atome d'oxygène et les radicaux de fonctionnalisation  $R^{fo}$  sont de type alcoxy et, dans ce contexte, selon  
5 une disposition encore plus préférée, ils sont issus de réticulants silanes C choisis dans le groupe comprenant :



En pratique, les réticulants silanes C, porteurs des radicaux de fonctionnalisation  $R^{fo}$ , qui conviennent tout spécialement bien, sont :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  
25  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, la composition peut comprendre en outre au moins un catalyseur de fonctionnalisation D, en présence duquel se déroule la réaction des précurseurs A' et A'' (et éventuellement des  
30 précurseurs B' et B'') avec le silane approprié portant des fonctions  $R^{fo}$ , réaction conduisant au POS A et à la résine B respectivement.

Dans le cas où le symbole Y représente un atome d'oxygène et où il intervient une réaction de condensation des précurseurs hydroxylés A' et éventuellement B' avec le silane C, ce catalyseur de fonctionnalisation D peut  
35 être sélectionné avantageusement parmi les composés suivants :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3.504.051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1.495.011),

- les carbamates (cf. EP-A-0.210.402),
- la lithine (cf. EP-A-0.367.696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0.457.693).

Dans certains cas, il peut être nécessaire de neutraliser le catalyseur de fonctionnalisation. Ainsi, s'agissant de la lithine, on peut employer à cette fin de nombreux produits, comme par exemple :

- du trichloroéthylphosphate,
- du diméthylvinylsilylacétate,
- un silylphosphate du type de ceux décrits dans le brevet français FR-B-2 410 004,
- ou une silice de précipitation ou de combustion.

On recommande, dans le cadre de la présente invention où le symbole Y représente un atome d'oxygène, d'utiliser comme catalyseur de fonctionnalisation D : la lithine, de formule LiOH ou LiOH, H<sub>2</sub>O. Elle peut être utilisée par exemple en solution dans au moins un alcool aliphatique E ayant de 1 à 3 atomes de carbone, tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools. Lorsque un (ou des) alcool(s) est (sont) présent(s) dans le milieu réactionnel, la quantité employée se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 2 parties en poids, et de préférence de 0,2 à 1 partie en poids, pour 100 parties de polymère(s) hydroxylé(s) A'.

On met en œuvre une quantité efficace de catalyseur de fonctionnalisation D, c'est-à-dire une quantité telle que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> comme agent de fonctionnalisation qui n'est autre que le réticulant C. Dans la plupart des cas, on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur D pour 1 mole de groupements silanols ( $\equiv$ Si-OH) apportés, d'une part, par le (ou les) précurseur(s) A' du (ou des) polymère(s) fonctionnalisé(s) A et, d'autre part, par le (ou les) précurseurs B' de la (ou des) résine(s) fonctionnalisée(s) B. Dans le cas préféré faisant appel à la lithine, on utilise de 0,005 à 0,5 moles de LiOH pour 1 mole de groupements silanols de A' ou B'.

La charge G prévue est minérale et peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses ou non siliceuses.

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de pyrogénéation (ou de combustion) et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 100 et 350  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des silices amorphes, des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est de la poudre de silice de pyrogénéation ; cette silice est sous forme amorphe quand on vise à obtenir des mastics translucides.

Ces charges peuvent être modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolysilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement I, on peut mentionner : à titre d'exemples de symboles  $\text{R}^7$  dans les dérivés organiques I1.1 de formule (V), les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle ; et à titre d'exemples de symbole L dans les dérivés I1.1 de formule (V), le ligand acétylacétonate.

Comme exemples concrets de monomères I1.1 de formule (V), peuvent être cités : le titanate ou le zirconate d'éthyle, le titanate ou le zirconate de propyle, le titanate ou le zirconate d'isopropyle, le titanate ou le zirconate de butyle, le titanate ou le zirconate d'éthyl-2-hexyle, le titanate ou le zirconate d'octyle, le titanate ou le zirconate de décyle, le titanate ou le zirconate de dodécyle, le titanate ou le zirconate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate ou le zirconate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate ou le zirconate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate ou le zirconate de formule M1  $[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ , le titanate ou le zirconate de bis-isopropyle et de bis-actétylacétonate, le titanate ou le zirconate de bis-butyle et de bis-actétylacétonate. Les composés métalliques monomères I1.1 plus particulièrement appréciés sont les produits suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

Comme exemples concrets de polymères I1.2 provenant de l'hydrolyse partielle des monomères I1.1, peuvent être cités : les polymères I1.2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates ou des zirconates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle.

En ce qui concerne encore le catalyseur de durcissement I, on peut mentionner : à titre d'exemples de symboles  $R^8$  et  $R^9$  dans les dérivés I2.1 et I2.2 de formules (VI) et (VII) les radicaux propyle, isopropyle, butyle (n-butyle), isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle ; et à titre d'exemples de symbole L dans les dérivés I2.2 de formule (VII), le ligand acétylacétonate.

Comme exemples concrets de dérivés organiques I2 peuvent être cités : le dioctoate de zinc, le borate de tributyle, un carboxylate de bismuth et l'acétylacétonate d'aluminium. Les composés I2 plus particulièrement appréciés sont les produits suivants, pris seuls ou en mélange : le dioctoate de zinc, l'acétylacétonate d'aluminium, le butoxyde d'aluminium (linéaire ou ramifié).

Les quantités respectives de chaque constituant I1 ou I2 du catalyseur de durcissement I peuvent varier dans de larges limites dès lors qu'elles répondent aux conditions ( $\beta$ ) et ( $\gamma$ ) précitées. Ces quantités sont choisies en fonction du niveau de valeur souhaité en matière notamment de temps de formation de peau, de persistance d'un toucher collant, de dureté, du rapport dureté initiale/dureté finale. Un excellent compromis de valeurs pour ses propriétés d'usage est obtenu en utilisant une quantité de catalyseur de durcissement I telle que :

- ( $\beta$ ) le nombre de  $\mu$ at.g (micro atome-gramme) des métaux M1 + M2 introduit dans 1 g de composition monocomposante comprenant



l'ensemble des ingrédients (i) à (8i) se situe dans l'intervalle allant de 25 à 55 ;

- (γ) le rapport :

$$5 \quad \frac{\text{nombre de } \mu\text{at.g de M2}}{\text{nombre total de } \mu\text{at.g de M1 + M2}} \times 100$$

se situe dans l'intervalle allant de 10 à 45 %.

Selon une autre disposition préférée de réalisation de l'invention, la composition POS monocomposante comprend :

- 10 - 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) A fonctionnalisés par R<sup>fo</sup>,
- 0 à 30, de préférence 5 à 15, parties en poids de résine(s) B,
- 0 à 15, de préférence 3,5 à 7, parties en poids de réticulant(s) C,
- 0 à 2, de préférence 0 à 1, parties en poids d'alcool(s) E,
- 15 - 0 à 30, de préférence de 5 à 20, parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non fonctionnalisés et non réactifs F,
- 2 à 40, de préférence 8 à 20, parties en poids de charge minérale G,
- 0 à 20 parties en poids d'agent(s) auxiliaire(s) H, et .
- une quantité de catalyseur de durcissement I déterminée de manière à
- 20 apporter dans la composition des taux de métaux M1 + M2 qui satisfont les conditions (β) et (γ) générales ou préférentielles mentionnées supra.

Les compositions conformes à l'invention durcissent à température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité. Le durcissement (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur

25 à l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiement dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le

30 PVC, le PMMA ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour

35 objet (second objet de l'invention) un élastomère non jaunissant susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante décrite ci-dessus.



Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz anhydre, par exemple par de l'azote.

Pour cette préparation, il est recommandé d'utiliser un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité :
  - + dans une étape 1, les constituants suivants : POS A' ou A'' précurseur du POS A fonctionnalisé R<sup>fo</sup>, résine B' ou B'' (facultative) précurseur de la résine POS B fonctionnalisée R<sup>fo</sup>, silane éventuellement oléfinique portant les fonctions R<sup>fo</sup> (pouvant être le silane C), catalyseur de fonctionnalisation D, alcool E (facultatif), POS non fonctionnalisé et non réactif F (facultatif) ;
  - + puis dans une étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants G, H (facultatif), F (facultatif) et I ; et
- d'évacuer les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool E éventuellement utilisé) à divers moments de la conduite du procédé :
  - + au cours de l'étape 1 précitée et/ou
  - + au cours de l'étape 2 précitée et/ou
  - + dans une étape 3 finale.

Il existe bien entendu, pour la conduite de ce procédé de préparation, d'autres ordres possibles d'introduction des constituants ; par exemple, on pourrait utiliser l'ordre d'introduction suivant :

- + étape 1 : A' + éventuellement B' + C + D + éventuellement E + éventuellement F + G, avec évacuation à ce stade des matières volatiles ;
- + étape 2 : C + éventuellement H + éventuellement F + I.

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

Chacune des étapes mises en œuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de

fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 30 minutes) pour arriver à des compositions  
5 homogènes.

L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre  $20 \cdot 10^2$  Pa et  $900 \cdot 10^2$  Pa, pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

10 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent qui décrivent la préparation de compositions monocomposantes neutres de type alkoxy conduisant à des élastomères réticulés ayant ou non de bonnes propriétés d'usage, selon qu'ils répondent ou non à la présente invention.

## 15 **EXEMPLES 1 A 15**

1) Préparation d'une composition organopolysiloxane monocomposante ne renfermant pas de catalyseur de durcissement (empâtage) :

20 Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 1030 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha, \omega$ -dihydroxylée de viscosité environ 50 000 mPa.s et 33,0 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 tr/min pendant 2 min et 4,2 g d'un catalyseur de fonctionnalisation à la lithine sont introduits dans la cuve. On laisse la réaction de fonctionnalisation se produire  
25 pendant 4 min sous agitation de 400 tr/min, puis 33,0 g de silice de pyrogénéation développant une surface spécifique d'environ  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 tr/min), puis plus vive (4 min à 400 tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On obtient un fluide viscoélastique assez épais mais encore coulant. L'empâtage ainsi obtenu est dégazé sous vide (6 min  
30 à 130 tr/min sous vide de  $30 \cdot 10^2$  Pa), puis transférée dans un récipient pour stockage.

2) Ajout du catalyseur de durcissement dans l'empâtage :

35 Pour obtenir un mastic réticulant avec l'humidité atmosphérique, il faut ajouter à l'empâtage obtenu ci-dessus un catalyseur de durcissement.

Dans le but de comparer différents catalyseurs, nous avons ajouté, dans chaque exemple ou essai, à 30 g d'empâtage une quantité déterminée de catalyseur dont la valeur est donnée dans les tableaux 1 à 4 qui apparaissent ci-après.

- 5 Les différents catalyseurs, testés seuls ou en association, sont :
- le titanate de tétrabutyle (TBOT de la société Dupont de Nemours) ;
  - le dioctoate de zinc, formulée à 80 % en poids dans une huile minérale, contenant 18 % en poids de zinc métallique (DOZ, commercialisé par la société STREM) ;
  - 10 - l'acétylacetonate d'aluminium (ACAC/Al, commercialisé par la société STREM) ;
  - le borate de tributyle (TBB, commercialisé par la société STREM) ;
  - le carboxylate de bismuth, contenant 25 % en poids de bismuth élémentaire (K-KAT 348, commercialisé par la société KING INDUSTRY).

15

### 3) Résultats :

Les potentialités catalytiques de chaque composition ont été évaluées de deux façons :

- 20 - le temps de formation de peau « TFP » (temps au bout duquel on observe une réticulation superficielle) ; la mesure du TFP est réalisée de la manière suivante : on dépose un cordon de mastic et on affleure à intervalles de temps réguliers la surface du cordon avec l'extrémité d'une baguette de bois. Le temps de formation de peau est déterminé par le temps au bout
- 25 duquel on n'entraîne pas plus de mastic lorsqu'on relève la baguette ;
- la dureté (en Shore A) au bout de 7 jours de réticulation à 23 °C/50% HR (la dureté est mesurée sur un pion de 6 mm d'épaisseur obtenue par la superposition de 3 plaques de 2 mm d'épaisseur chacune, selon les indications de la norme ASTM-D-2240).

30

#### 3.1) Co-catalyse TBOT-ACAC/Al (exemples 1 à 4) :

Tableau 1

Ex/Essais	[Al], en $\mu\text{at.g/g}$	[Ti], en $\mu\text{at.g/g}$	( $\beta$ ) en $\mu\text{at.g/g}$	( $\gamma$ ) en %	TFP, en heure	Dureté à 7 jours (Shore A)
Ex 1	3,8	3,8	7,6	50,0	2	13
Ex 2	38	3,8	41,8	90,9	2	15,5
Ex 3	3,8	38	41,8	9,1	0,33	19
Ex 4	38	38	76	50,0	0,33	19
Essai A	3,8	0	3,8	100,0	> 4	0
Essai B	38	0	38	100,0	> 4	10
Essai C	0	3,8	3,8	0,0	> 4	0
Essai D	0	38	38	0,0	0,5	19

## 3.2) Co-catalyse TBOT-DOZ (exemples 5 à 8) :

5

Tableau 2

Ex/Essais	[Zn], en $\mu\text{at.g/g}$	[Ti], en $\mu\text{at.g/g}$	( $\beta$ ) en $\mu\text{at.g/g}$	( $\gamma$ ) en %	TFP, en heure	Dureté à 7 jours (Shore A)
Ex 5	3,8	3,8	7,6	50,0	1,75	14
Ex 6	38	3,8	41,8	90,9	1,5	18,5
Ex 7	3,8	38	41,8	9,1	0,25	21
Ex 8	38	38	76	50,0	0,25	17,5
Essai E	3,8	0	3,8	100,0	> 4	0
Essai F	38	0	38	100,0	> 4	0
Essai C	0	3,8	3,8	0,0	> 4	0
Essai D	0	38	38	0,0	0,5	19

## 3.3) Co-catalyse TBOT-TBB (exemples 9 à 12) :

10

Tableau 3

Ex/Essais	[B], en $\mu\text{at.g/g}$	[Ti], en $\mu\text{at.g/g}$	( $\beta$ ) en $\mu\text{at.g/g}$	( $\gamma$ ) en %	TFP, en heure	Dureté à 7 jours (Shore A)
Ex 9	3,8	3,8	7,6	50,0	2	0
Ex 10	38	3,8	41,8	90,9	2	2
Ex 11	3,8	38	41,8	9,1	0,375	20
Ex 12	38	38	76	50,0	0,25	20
Essai G	3,8	0	3,8	100,0	> 4	0
Essai H	38	0	38	100,0	2	0
Essai C	0	3,8	3,8	0,0	> 4	0
Essai D	0	38	38	0,0	0,5	19

## 3.4) Co-catalyse TBOT-K-KAT (exemples 13 à 15) :

Tableau 4

Ex/Essais	[Bi], en $\mu\text{at.g/g}$	[Ti], en $\mu\text{at.g/g}$	( $\beta$ ) en $\mu\text{at.g/g}$	( $\gamma$ ) en %	TFP, en heure	Dureté à 7 jours (Shore A)
Ex 13	6	3,8	9,8	61,2	2	12,5
Ex 14	24	3,8	27,8	86,3	1,75	2
Ex 15	6	38	44	13,6	0,33	20
Essai I	6	0	6	100,0	> 4	3
Essai J	24	0	24	100,0	> 4	7,5
Essai C	0	3,8	3,8	0,0	> 4	0
Essai D	0	38	38	0,0	0,5	19

5

## 3.4) Commentaires :

Les données mettant en évidence un effet de synergie sont mentionnées en gras dans les tableaux 1 à 4 ci-dessus.

10

Dans ces tableaux on remarque qu'il y a systématiquement une action concertée entre les catalyseurs qui conduit à une amélioration globale de la cinétique de réticulation. Si on prend par exemple le DOZ (tableau 2), on remarque que l'introduction de l'association selon l'invention contenant 3,8  $\mu\text{at.g/g}$  (micro atome-gramme de zinc métallique par gramme de composition monocomposante non catalysée) de DOZ et 3,8  $\mu\text{at.g/g}$  de TBOT conduit à une diminution du TFP (qui passe à 1,75 heure) et surtout à une accélération de la cinétique de réticulation de l'élastomère conduisant à une dureté Shore A de 14 après 7 jours, alors que l'utilisation de 3,8  $\mu\text{at.g/g}$  de DOZ ou de TBOT pris seuls conduisent à un TFP supérieur à 4 h et une dureté nulle après 7 jours.

15

20

Les synergies les plus intéressantes sont apportées par les co-catalyses Ti-Al et Ti-Zn.

**EXEMPLES 16 A 21**

25

1) Préparation de compositions organopolysiloxanes monocomposantes comprenant, à titre de catalyseur de durcissement, différentes quantités de l'association catalytique DOZ + TBOT :



Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 704 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée de viscosité environ 135 000 mPa.s, 48 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -triméthylsilylée de viscosité environ 100 000 mPa.s, 180 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -triméthylsilylée de viscosité environ 100 mPa.s, 79 g d'une résine silicone hydroxylée (cette résine, de type MDT et ayant 1% en poids de radicaux hydroxyle, est constituée de 4% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , 71% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 25% en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  ; cette résine présente une viscosité de 100 mPa.s à 25°C), et 36 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 tr/min pendant 2 min et 4,6 g d'un catalyseur de fonctionnalisation à la lithine sont introduits dans la cuve. On laisse la réaction de fonctionnalisation se produire pendant 4 min sous agitation de 400 tr/min, puis 114 g de silice amorphe commercialisé par la société Degussa sous la dénomination R104 sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 tr/min), puis plus vive (4 min à 400 tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 18 g de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO), et le catalyseur de durcissement formé par l'association de DOZ et TBOT est ensuite introduit selon les quantités apparaissant dans le tableau 4 donné ci-après. Après 4 min de mélange à 400 tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 tr/min et on dégaze le mélange sous vide à  $20 \cdot 10^2$  Pa.

## 2) Résultats :

Nous avons suivi deux critères :

- le toucher collant après 17 heures de réticulation à 23°C sous 50% d'humidité relative (nous avons demandé à trois expérimentateurs différents de classer les 4 mastics en fonction de la persistance du toucher collant) ; ce test consiste à faire descendre un rouleau sur le film de mastic réticulé ; le film est déposé sur un plan incliné dont on peut faire varier la pente ; on note le temps (en seconde) au bout duquel le rouleau a descendu toute la pente ; on fait varier la pente de 10° à 40° ; les résultats obtenus pour les pentes de 30° à 40° sont très proches et il n'y a pas de différenciation possible.
- le rapport (exprimé en %) entre la dureté (en Shore A) à 24 heures et la dureté à 7 jours (la dureté est mesurée sur un pion de 6 mm d'épaisseur obtenue par la superposition de 3 plaques de 2 mm d'épaisseur chacune, selon les indications de la norme ASTM-D-2240) ; un rapport de 100% signifie

qu'après 24 heures de réticulation on a atteint le maximum de la valeur de dureté.

Tableau 5

Exemples	<u>TBOT</u> : [Ti], en $\mu\text{at.g/g}$	<u>DOZ</u> : [Zn], en $\mu\text{at.g/g}$	( $\beta$ ) en $\mu\text{at.g/g}$	( $\gamma$ ) en %	Mesure du toucher collant (pente de 10°) en s	Rapport des duretés, %
Ex 16	23,55	16,79	40,34	42	13,4	100
Ex 17	33,14	16,79	49,93	34	9,4	100
Ex 18	18,89	10,46	29,35	36	9,7	89
Ex 19	28,49	10,46	38,95	27	12,9	85
Ex 20	37,79	10,46	48,25	22	11,7	81
Ex 21	33,14	3,85	36,99	10	11,7	76
Ex 22	23,55	3,85	27,40	14	16,7	71
Essai K	37,79	0,00	37,79	0	35,9	70

5

#### Commentaires :

Les effets de synergie entre les deux composés sont légèrement différents selon que l'on considère le toucher collant ou le rapport de dureté.

En ce qui concerne le toucher collant, l'effet est remarquable dès un taux très faible de zinc (10 %) comme le montre la comparaison de l'exemple 21 avec l'essai K.

En ce qui concerne le rapport des duretés, le tableau ci-dessus nous permet de constater qu'il évolue quasi continûment avec le rapport [Zn]/Total avec un rapport de 100% atteint dès un taux de 34 % de Zn, et cela sans augmentation importante de la quantité totale de catalyseur ainsi que l'illustre l'exemple 16. Le bénéfice peut être évalué dans ce cas à une amélioration de 50 % de la cinétique de prise de l'élastomère silicone.

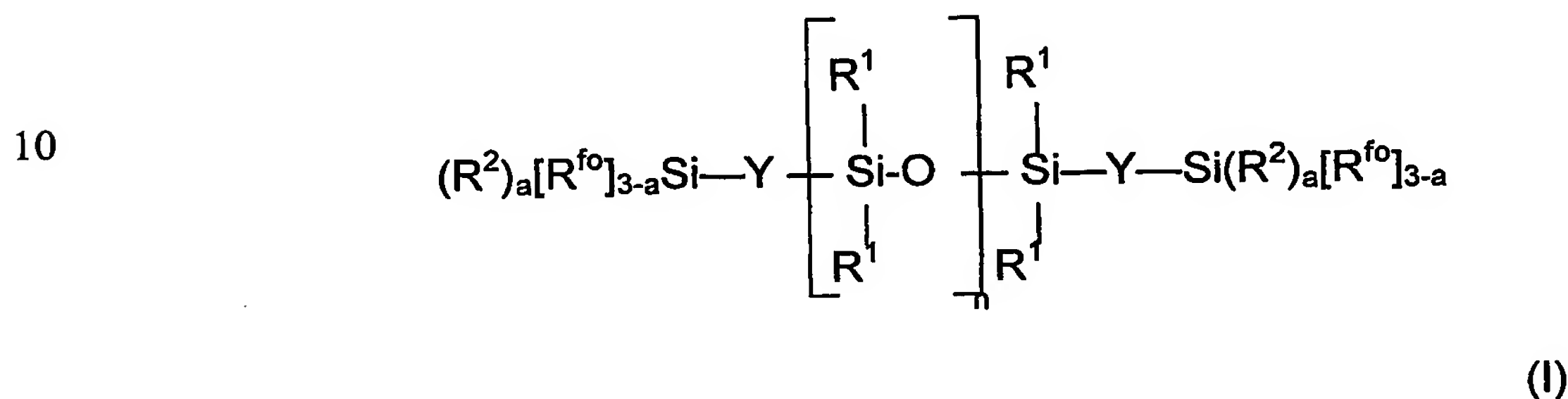
Notons que dans l'exemple 16, la quantité de TBOT est réduite de près de 40% par rapport à l'essai K de référence et que la vitesse de prise est améliorée dans le même temps.

20

## REVENDICATIONS

1 - Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante, stable au stockage en absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, non jaunissant et adhérent, ladite composition comprenant :

(i) au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :



15

dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- 20 - les substituants  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation  $R^{fo}$ , identiques ou différents, représentent chacun :

25

- un reste iminoxy de formule :



avec  $R^3$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ , un alcényle en  $C_2$ - $C_8$  ;

30

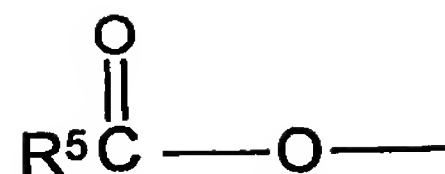
- un reste alkoxy de formule :



avec  $R^4$  représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_8$ , un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$  et  $b = 0$  ou  $1$  ;

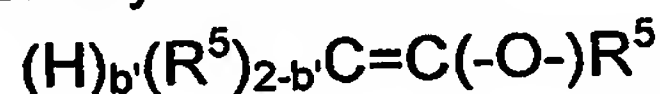
35

- un reste acyloxy de formule :



avec  $\text{R}^5$  représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

- 5 • un reste enoxy de formule :

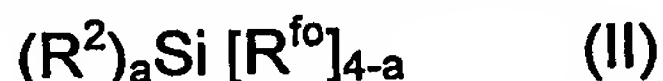


ou  $\text{R}^5$  est tel que défini ci-dessus et  $b' = 0, 1$  ou  $2$  ;

- chaque symbole Y représente un atome d'oxygène ou un groupe divalent hydrocarboné ;
- 10 - n a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;

- (2i) éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical  $\text{R}^{\text{fo}}$  répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis
- 15 parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux
- 20 fonctionnels  $\text{R}^{\text{fo}}$  allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  sont des radicaux  $\text{R}^{\text{fo}}$  ;

(3i) éventuellement au moins un réticulant C de formule :

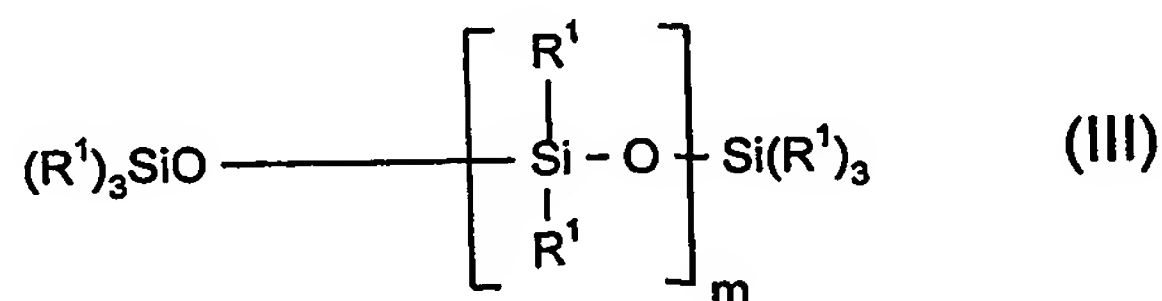


avec  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^{\text{fo}}$  et a étant tels que définis ci-dessus ;

- 25 (4i) éventuellement une quantité résiduelle du catalyseur D de fonctionnalisation en présence duquel se déroule la préparation du (ou des) POS A et de la (ou des) résine(s) B facultative(s) fonctionnalisés  $\text{R}^{\text{fo}}$  ;

(5i) éventuellement au moins un alcool aliphatique primaire E en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$  ;

- (6i) éventuellement au moins un polydiorganosiloxane F linéaire non réactif
- 30 et non fonctionnalisé  $\text{R}^{\text{fo}}$  et de formule :



dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (III) une

viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

(7i) au moins une charge minérale G ;

(8i) éventuellement au moins un agent auxiliaire H connu de l'homme de métier qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;

(9i) une quantité efficace d'un catalyseur de réticulation/durcissement I ;

ladite composition étant caractérisée par les points ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) et ( $\gamma$ ) suivants :

- ( $\alpha$ ) le catalyseur de durcissement I consiste dans l'association d'au moins un dérivé organique I1 d'un métal M1 choisi parmi le titane, le zirconium et leurs mélanges avec au moins un dérivé organique I2 d'un métal M2 choisi parmi le zinc, l'aluminium, le bore, le bismuth et leurs mélanges ;

- ( $\beta$ ) le nombre de  $\mu\text{at.g}$  (micro atome-gramme) des métaux M1 + M2 introduit dans 1 g de composition monocomposante comprenant l'ensemble des ingrédients (i) à (8i) se situe dans l'intervalle allant de 1 à 150 ;

- ( $\gamma$ ) le rapport :

$$\frac{\text{nombre de } \mu\text{at.g de M2}}{\text{nombre total de } \mu\text{at.g de M1 + M2}} \times 100$$

se situe dans l'intervalle allant de 5 à 95 %.

2 - Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise une quantité de catalyseur de durcissement I telle que :

- ( $\beta$ ) le nombre de  $\mu\text{at.g}$  (micro atome-gramme) des métaux M1 + M2 introduit dans 1 g de composition monocomposante comprenant l'ensemble des ingrédients (i) à (8i) se situe dans l'intervalle allant de 25 à 55 ;

- ( $\gamma$ ) le rapport :



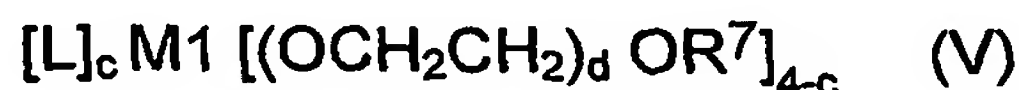
$$\frac{\text{nombre de } \mu\text{at.g de M2}}{\text{nombre total de } \mu\text{at.g de M1 + M2}} \times 100$$

se situe dans l'intervalle allant de 10 à 45 %.

5            3 - Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

- le POS A est un polymère de formule (I) dans laquelle le symbole Y représente un atome d'oxygène ;
- les substituants de fonctionnalisation  $R^{fo}$  des ingrédients A, B et C, sont de type alkoxy et répondent à la formule  $R^4O(CH_2CH_2O)_b$  — telle que définie ci-dessus ; et
- le catalyseur de réticulation/durcissement I consiste dans l'association :
  - d'au moins un dérivé organique I1 d'un métal M1 choisi dans le groupe constitué par :
  - + des monomères I1.1 de formule :

15



dans laquelle :

20

- le symbole L représente un ligand  $\sigma$  donneur avec ou non une participation  $\pi$  ;
- c représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- M1 est un métal choisi parmi le titane, le zirconium et leurs mélanges ;
- les substituants  $R^7$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{12}$  ;
- d représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole d représente zéro, le radical alkyle  $R^7$  possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole d représente 1 ou 2, le radical alkyle  $R^7$  possède de 1 à 4 atomes de carbone;
- + des polymères I1.2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (V) dans laquelle le symbole c est au plus égal à 3, le symbole  $R^7$  a la signification précitée avec le symbole d représentant zéro; avec

30

35

- au moins un dérivé organique I2 d'un métal M2 choisi dans le groupe constitué par :

+ les polycarboxylates I2.1 de formule :



+ les alkoxydes et chélates métalliques I2.2 de formule :



5 + formules dans lesquelles :

- les substituants  $R^8$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{20}$  ;
- le symbole  $R^9$  à la signification donnée ci-avant dans la formule (V) pour  $R^7$  ;
- 10 - le symbole L représente un ligand  $\sigma$  donneur avec ou non une participation  $\pi$  ;
- M2 est un métal de valence v choisi parmi le zinc, l'aluminium, le bismuth, le bore et leurs mélanges ;
- e représente un nombre allant de zéro à v.

15

4 - Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les substituants  $R^1$  des polymères POS A fonctionnalisés  $R^{fo}$ , des résines B facultatives fonctionnalisées  $R^{fo}$  et des polymères F facultatifs non fonctionnalisés sont

20 sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- 25 - les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

30

5 - Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les silanes réticulants C porteurs des radicaux de fonctionnalisation  $R^{fo}$  sont :  $Si(OC_2H_5)_4$ ,  $CH_3Si(OCH_3)_3$ ,  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ,  $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$ ,  $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$ ,  $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$ .

35

6 – Procédé de préparation des composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé

en ce que l'on opère dans un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité :

5 + dans une étape 1, les constituants suivants : POS **A'** ou **A''** précurseur du POS **A** fonctionnalisé  $R^{fo}$ , résine **B'** ou **B''** (facultative) précurseur de la résine POS **B** fonctionnalisée  $R^{fo}$ , silane éventuellement oléfinique portant les fonctions  $R^{fo}$  (pouvant être le silane **C**), catalyseur de fonctionnalisation **D**, alcool **E** (facultatif), POS non fonctionnalisé et non réactif **F** (facultatif) ;

10 + puis dans une étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants **G**, **H** (facultatif), **F** (facultatif) et **I** ; et

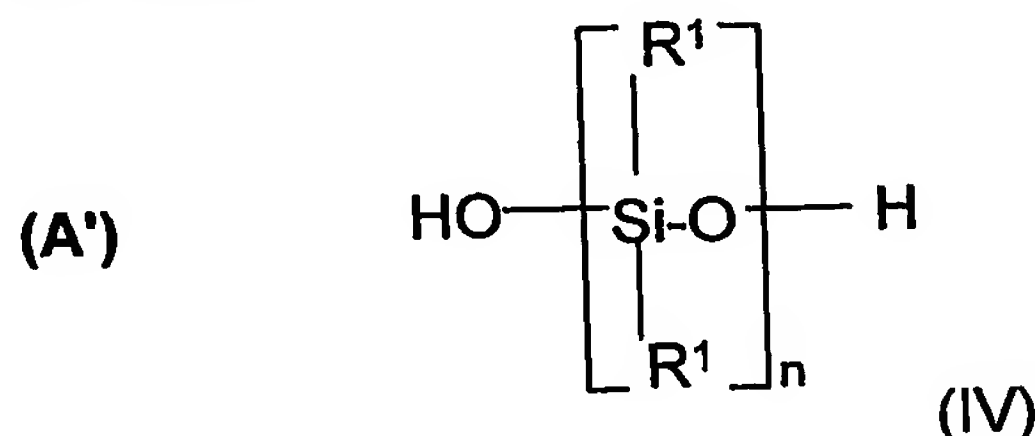
- d'évacuer les matières volatiles présentes à divers moments de la conduite du procédé :

15 + au cours de l'étape 1 précitée et/ou

+ au cours de l'étape 2 précitée et/ou

+ dans une étape 3 finale.

7 - Procédé selon les revendications 3 et 6, caractérisé en ce que le précurseur hydroxylé **A'** du POS **A** fonctionnalisé  $R^{fo}$  en bouts de chaîne est un  
20 polydiorganosiloxane  $\alpha,\omega$ -hydroxylé de formule :



avec  $R^1$  et  $n$  étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I).

8 - Procédé selon les revendications 3 et 6 ou 7, caractérisé en ce que le  
25 précurseur hydroxylé **B'** de l'éventuelle résine POS **B** fonctionnalisée  $R^{fo}$  répond à la définition donnée ci-dessus pour **B** dans la revendication 1, à la différence qu'une partie des radicaux  $R^1$  correspondent à des OH.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 6 à 8,  
30 caractérisé en ce que le catalyseur de fonctionnalisation **D** est sélectionné parmi les composés suivants :

- l'acétate de potassium,
- les oxydes minéraux divers,

- les carbamates,
- la lithine,
- la soude ou la potasse.

5            10 - Elastomère non jaunissant susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou qui est obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001425

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08L83/04 C08L83/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/083778 A (PREBET CHRISTIANE ;DALBE BERNARD (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 24 October 2002 (2002-10-24) claims 1-9 page 1, line 5 - line 9 page 3, line 30 - page 4, line 3 page 9, line 4 - line 22	1, 3-10
X	US 5 428 103 A (FRIEBE ROBERT ET AL) 27 June 1995 (1995-06-27) claims 1-3 column 1, line 10 - line 13 column 2, line 6 - line 18 column 5, line 21	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R



## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 779 986 A (SMITH S ET AL) 18 December 1973 (1973-12-18) claim 1 column 9, line 32 - column 10, line 6 -----	1
A	FR 2 142 050 A (GEN ELECTRIC) 26 January 1973 (1973-01-26) claim 1 page 13, line 33 - page 15, line 2 -----	1
A	FR 2 786 497 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2 June 2000 (2000-06-02) claims 1,12,13 page 8, line 33 - page 9, line 8 -----	1
A	US 3 719 634 A (CLARK W ET AL) 6 March 1973 (1973-03-06) claims 1-10 -----	1
A	EP 0 866 099 A (DOW CORNING) 23 September 1998 (1998-09-23) claims 1,2 page 3, line 8 - line 13 page 3, line 33 - line 44 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02083778	A	24-10-2002	FR 2823505 A1 EP 1385903 A1 WO 02083778 A1	18-10-2002 04-02-2004 24-10-2002
US 5428103	A	27-06-1995	DE 4242622 A1 AT 159968 T AU 668775 B2 AU 5184493 A CA 2111361 A1 DE 59307645 D1 DK 603628 T3 EP 0603628 A2 ES 2108801 T3 GR 3025760 T3 JP 7304953 A US 5565595 A	23-06-1994 15-11-1997 16-05-1996 30-06-1994 18-06-1994 11-12-1997 27-07-1998 29-06-1994 01-01-1998 31-03-1998 21-11-1995 15-10-1996
US 3779986	A	18-12-1973	BE 777755 A1 CA 943680 A1 DE 2200346 A1 FR 2121631 A5 GB 1354423 A JP 55023865 B US 3689454 A BE 803827 A4 DE 2341218 A1 FR 2197043 A2 GB 1420368 A JP 1273400 C JP 49059900 A JP 59049941 B	02-05-1972 12-03-1974 20-07-1972 25-08-1972 05-06-1974 25-06-1980 05-09-1972 17-12-1973 28-03-1974 22-03-1974 07-01-1976 11-07-1985 11-06-1974 05-12-1984
FR 2142050	A	26-01-1973	BE 784892 A1 DE 2229216 A1 FR 2142050 A1 GB 1372142 A JP 56014701 B	02-10-1972 21-12-1972 26-01-1973 30-10-1974 06-04-1981
FR 2786497	A	02-06-2000	FR 2786497 A1 AT 281497 T AU 755232 B2 AU 1390900 A BR 9916872 A CA 2352124 A1 EP 1141131 A1 WO 0032694 A1 JP 2002531621 T US 6777471 B1	02-06-2000 15-11-2004 05-12-2002 19-06-2000 08-01-2002 08-06-2000 10-10-2001 08-06-2000 24-09-2002 17-08-2004
US 3719634	A	06-03-1973	BE 784993 A1 CA 987417 A1 DE 2229587 A1 FR 2142020 A1 GB 1347429 A JP 53019024 B	18-12-1972 13-04-1976 21-12-1972 26-01-1973 27-02-1974 19-06-1978
EP 0866099	A	23-09-1998	US 5962583 A EP 0866099 A2	05-10-1999 23-09-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/001425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

EP 0866099

A

JP

10330621 A

15-12-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001425

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08K5/00 C08L83/04 C08L83/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/083778 A (PREBET CHRISTIANE ;DALBE BERNARD (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 24 octobre 2002 (2002-10-24) revendications 1-9 page 1, ligne 5 - ligne 9 page 3, ligne 30 - page 4, ligne 3 page 9, ligne 4 - ligne 22	1,3-10
X	US 5 428 103 A (FRIEBE ROBERT ET AL) 27 juin 1995 (1995-06-27) revendications 1-3 colonne 1, ligne 10 - ligne 13 colonne 2, ligne 6 - ligne 18 colonne 5, ligne 21	1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Buestrich, R

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 779 986 A (SMITH S ET AL) 18 décembre 1973 (1973-12-18) revendication 1 colonne 9, ligne 32 - colonne 10, ligne 6 -----	1
A	FR 2 142 050 A (GEN ELECTRIC) 26 janvier 1973 (1973-01-26) revendication 1 page 13, ligne 33 - page 15, ligne 2 -----	1
A	FR 2 786 497 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2 juin 2000 (2000-06-02) revendications 1,12,13 page 8, ligne 33 - page 9, ligne 8 -----	1
A	US 3 719 634 A (CLARK W ET AL) 6 mars 1973 (1973-03-06) revendications 1-10 -----	1
A	EP 0 866 099 A (DOW CORNING) 23 septembre 1998 (1998-09-23) revendications 1,2 page 3, ligne 8 - ligne 13 page 3, ligne 33 - ligne 44 -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements

aux membres de familles de brevets

demande internationale No

PCT/FR2004/001425

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02083778	A	24-10-2002	FR 2823505 A1 EP 1385903 A1 WO 02083778 A1	18-10-2002 04-02-2004 24-10-2002
US 5428103	A	27-06-1995	DE 4242622 A1 AT 159968 T AU 668775 B2 AU 5184493 A CA 2111361 A1 DE 59307645 D1 DK 603628 T3 EP 0603628 A2 ES 2108801 T3 GR 3025760 T3 JP 7304953 A US 5565595 A	23-06-1994 15-11-1997 16-05-1996 30-06-1994 18-06-1994 11-12-1997 27-07-1998 29-06-1994 01-01-1998 31-03-1998 21-11-1995 15-10-1996
US 3779986	A	18-12-1973	BE 777755 A1 CA 943680 A1 DE 2200346 A1 FR 2121631 A5 GB 1354423 A JP 55023865 B US 3689454 A BE 803827 A4 DE 2341218 A1 FR 2197043 A2 GB 1420368 A JP 1273400 C JP 49059900 A JP 59049941 B	02-05-1972 12-03-1974 20-07-1972 25-08-1972 05-06-1974 25-06-1980 05-09-1972 17-12-1973 28-03-1974 22-03-1974 07-01-1976 11-07-1985 11-06-1974 05-12-1984
FR 2142050	A	26-01-1973	BE 784892 A1 DE 2229216 A1 FR 2142050 A1 GB 1372142 A JP 56014701 B	02-10-1972 21-12-1972 26-01-1973 30-10-1974 06-04-1981
FR 2786497	A	02-06-2000	FR 2786497 A1 AT 281497 T AU 755232 B2 AU 1390900 A BR 9916872 A CA 2352124 A1 EP 1141131 A1 WO 0032694 A1 JP 2002531621 T US 6777471 B1	02-06-2000 15-11-2004 05-12-2002 19-06-2000 08-01-2002 08-06-2000 10-10-2001 08-06-2000 24-09-2002 17-08-2004
US 3719634	A	06-03-1973	BE 784993 A1 CA 987417 A1 DE 2229587 A1 FR 2142020 A1 GB 1347429 A JP 53019024 B	18-12-1972 13-04-1976 21-12-1972 26-01-1973 27-02-1974 19-06-1978
EP 0866099	A	23-09-1998	US 5962583 A EP 0866099 A2	05-10-1999 23-09-1998

**aux membres de familles de brevets**

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001425

Document brevet cité  
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la  
famille de brevet(s)

**Date de publication**

EP 0866099

**A**

JP

10330621 A

15-12-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**